

PCT

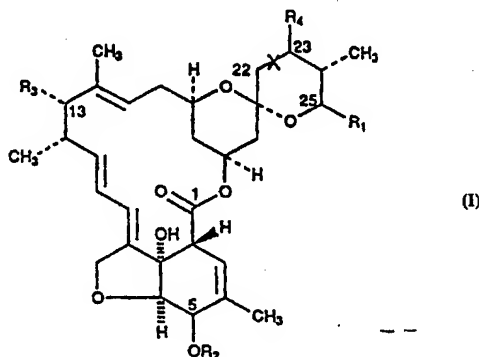
世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 A01N 43/90	A1	(11) 国際公開番号 WO95/20877 (43) 国際公開日 1995年08月10日(10.08.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00153 (22) 国際出願日 1995年2月6日(06.02.95) (30) 優先権データ 特願平6/13462 1994年2月7日(07.02.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 塩野義製薬株式会社(SHIONOGI & CO., LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区道修町三丁目1番8号 Osaka, (JP) (71) 出願人 (米国と日本を除くすべての指定国について) メルク エンド カンパニー インコーポレーテッド (MERCK & CO., INC.)(US/US) ニュージャージー 07065, ローウエイ, イースト リンカーン アヴェニュー 126 New Jersey, (US) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 熊谷哲夫(KUMAGAI, Tetsuo)(JP/JP) 〒630-02 奈良県生駒市軽井沢町1-23 Nara, (JP)		バリンジャー, ジョージ・エフ(BARRINGER, George F.)(US/US) ニュー・ジャーシー・07928, チャタム, ラファイエット・アベニュー・116 New Jersey, (US) (74) 代理人 弁理士 川口義雄, 外(KAWAGUCHI, Yoshio et al.) 〒160 東京都新宿区新宿1丁目1番14号 山田ビル Tokyo, (JP) (81) 指定国 AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許(KE, MW, SD, SZ). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : ANTI-WITHERING COMPOSITION FOR PINES AND ANTI-WITHERING METHOD

(54) 発明の名称 松類の枯損防止用組成物および防止方法

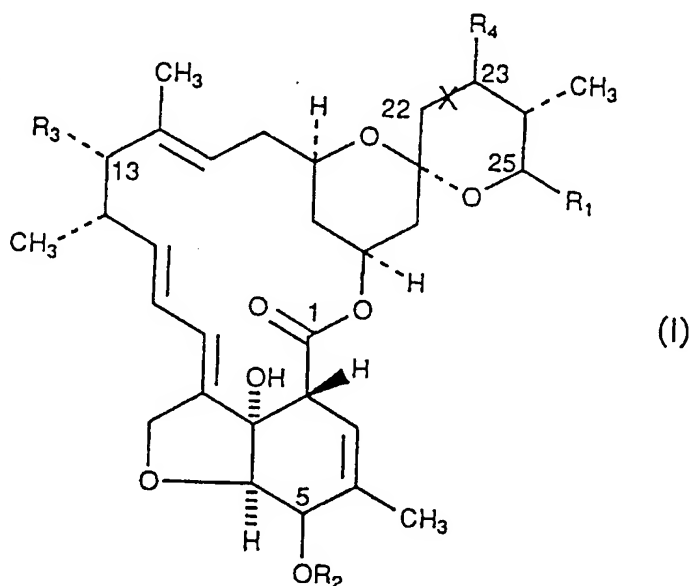


(57) Abstract

An anti-withering composition for pines, which contains a compound represented by general formula (I) or a salt thereof as the active ingredient, and an anti-withering method for pines which comprises applying the above composition to the plant, wherein R<sub>1</sub> represents alkyl, cycloalkyl or alkenyl; R<sub>2</sub> represents halogen, alkyl, alkanoyl or alkylsilyl; R<sub>3</sub> represents hydrogen or optionally substituted hydroxy; R<sub>4</sub> represents hydrogen, hydroxy, or alkoxyimino; and the carbon-to-carbon bond X represents a single or double bond. The composition prevents maturing feeding of Japanese pine sawyer and infection with pine wood nematode, and kills the nematode before it begins to work in trees even when the trees have been infected therewith.

(57) 要約 松類の枯損を防止するための組成物及び方法の提供。

式 (I) :



[式中、 $R_1$  はアルキル、シクロアルキル又はアルケニル；  
 $R_2$  はハロゲン、アルキル、アルカノイル又はアルキルシリル；  
 $R_3$  は水素又は所望により置換されていてもよい水酸基； $R_4$   
 は水素、水酸基又はアルコキシイミノ；炭素－炭素結合 X は一  
 重結合又は二重結合を示す] で表される化合物又はその塩を有  
 効成分として含有してなる松類の枯損防止用組成物及びこれを  
 用いる松類の枯損防止方法。

マツノマダラカミキリの後食を防止してマツノザイセンチュ  
 ウの感染を防止し、万一感染が起きても該線虫が樹体内で活動  
 を開始する以前にこれを殺滅する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア共和国
BFG	ブルギナ・ファソ	GB	イギリス	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GE	グルジア	MD	モルドバ	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MR	モロッコ	TM	トルクメニスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KGP	ギニア	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	大韓民国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

## 松類の枯損防止用組成物および防止方法

### 発明の詳細な説明

#### 産業上の利用分野

本発明は、マツ材線虫病による松類の枯損防止組成物およびこれを用いる松類の枯損防止方法に関する。

#### 従来技術

夏から秋の初めにかけて松の葉が変色を初め、約1カ月後には樹冠全体が赤変して枯死するマツ材線虫病は、線虫の一種であるマツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) (以下、線虫と略することがある) が病原とされている。また、線虫はカミキリムシの一種であるマツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*) (以下、カミキリと略することがある) によって媒介される。

5月中旬から7月末にかけて前年のマツ材線虫病の被害木から羽化、脱出したカミキリはその体内および体表に数千頭から数万頭の線虫を保持して健全な松の若枝を後食(成熟のための摂食)する。このとき線虫はカミキリの体から離脱し、カミキリが後食して傷ついた部位から松の樹体内に侵入し、増殖する。

線虫が侵入した松は、2～3カ月すると外見的な萎凋症状を呈し、葉が変色する。葉が変色を始めた木を異常木という。後食して成熟したカミキリは、子孫を残すため交尾後、この異常木に産卵し、やがて異常木は枯死する。

健全木では産卵されたカミキリの卵は、松の樹脂に巻かれるなどして孵化できなかったり、孵化した幼虫も樹皮下を食害中に樹脂に巻かれて死亡するためカミキリはほとんど成長できない。しかし、線虫の侵入によって衰弱した異常木や枯死木に産卵されたカミキリの卵は、樹脂に巻かれることなく孵化し、幼虫は樹皮下を食害しながら成長する。

十分に成長したカミキリの幼虫は、晩秋から初冬にかけて越冬のために松の材内深く蛹室を作り冬の低温から身を守る。

春になり気温が上昇すると蛹室で越冬したカミキリの幼虫は蛹となり、やがて羽化して成虫となり枯損木から脱出する。このとき蛹室の周囲に集まってきた線虫は羽化したカミキリに乗り移り、カミキリとともに枯損木から運び出される。

線虫は、線虫を保持したカミキリが健全な松の若枝を後食する間にカミキリの体から離脱し、松の樹体内に侵入する。やがてこの松は、萎凋症状を呈し、葉が変色し始める。このように

して次々とマツ材線虫病により松の枯損が広がってゆく。

マツ材線虫病による松の枯損を防止するために、次のような方法がとられている。

(1) カミキリの密度低下

カミキリが羽化する以前に、主に幼虫期に駆除することが行われる。カミキリ幼虫の生息場所は枯損木に限られており、枯損木を伐倒・剥皮、焼却あるいは薬剤処理することにより、カミキリ幼虫を駆除することができる。薬剤処理では有機リン系殺虫剤およびカーバメイト系殺虫剤を散布する方法またはカーバム系の薬剤によるくん蒸等の方法がある。さらに、昆虫寄生性微生物や捕食性天敵利用等の方法も検討されている。

(2) カミキリの後食防止

カミキリ成虫の後食を阻止することにより、線虫の感染を防止することができる。これには殺虫剤をカミキリの羽化前に散布する方法がとられており、地上からの散布やヘリコプターによる空中からの散布が実施されている。

(3) 単木薬剤処理による枯損防止方法

線虫の感染が予測される以前に、殺線虫作用のある薬剤を松の樹体に注入あるいは、土壤に施用することにより、線虫を直

接駆除する方法である。現在、樹幹注入用薬剤として、メスルフェンホス、酒石酸モランテルおよび塩酸レバミゾールが使用されている。土壌施用薬剤は、エチルチオメトン、メソミルおよびアルディカルブ等が有効であったが、いずれも実用化はされていない。

#### (4) 抵抗性松の育種

線虫が感染しても枯れない抵抗性の松を作るために、選抜育種や交雑育種あるいは弱毒性虫による誘導抵抗性発現等が検討されており、徐々に成果は挙げられているものの、技術的に確立されるには相当の時間を要するものと思われる。

#### 発明が解決しようとする課題

上記のマツ材線虫病の防除技術には夫々一長一短がある。カミキリ幼虫の駆除を目的とした伐倒・剥皮、焼却および薬剤処理については、処理を徹底させるに必要な労働力が不足しており問題を抱えている。

又、カミキリの後食防止を目的とした殺虫剤の予防散布は、効果的な防除法であるが、その実施に際しては、周辺の状況によっていろいろな制約を受けている。

樹幹注入剤による単木処理方法は、環境保存上重要な神社、

仏閣または公園の大径木や市街地内の松、あるいは一般庭園の松等のカミキリの後食防止薬剤の散布がしにくい場所、さらに、予防散布をしても感染の可能性のある場合に実施されており有効な方法である。しかしながら、樹幹注入剤による薬害の発生、効果の安定性と持続性等の点で問題がある。

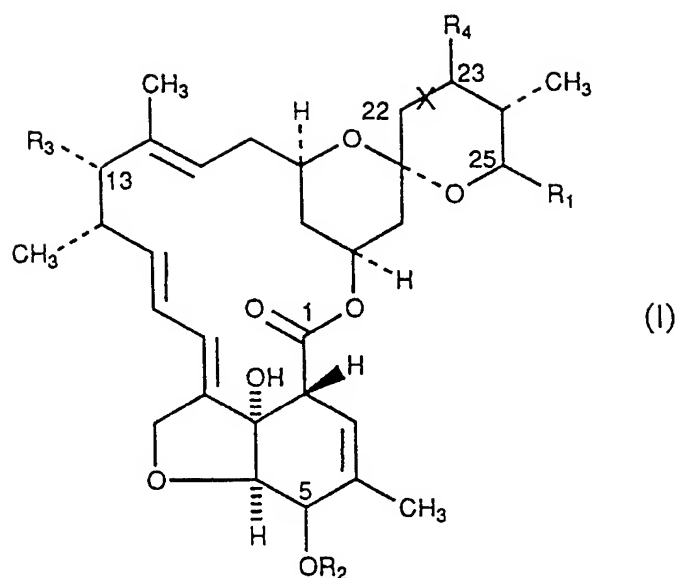
このように、マツ材線虫病による起こるマツ類の枯損を防止するためのさらなる検討が求められている。かかる事情に鑑み、本発明の目的は、効果の安定した松類の枯損防止用組成物および防止方法を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

本発明者らは、これらの課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アベルメクチン系化合物またはその誘導体に線虫およびカミキリに対して強力な殺虫活性があることを見出し、さらに研究を重ねた結果、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

(1) 式 ( I ) :



(I)

[式中、R<sub>1</sub> はアルキル、シクロアルキルまたはアルケニル；  
 R<sub>2</sub> は水素、アルキル、アルカノイルまたはアルキルシリル；  
 R<sub>3</sub> は水素または所望により置換されていてもよい水酸基；  
 R<sub>4</sub> は水素、水酸基またはアルコキシイミノ；炭素－炭素結合  
 Xは一重結合または二重結合を示す（ただし、R<sub>4</sub> がアルコキシ  
 イミノの場合、Xは一重結合を示し、R<sub>1</sub> がメチルまたはエ  
 チル、およびR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> およびR<sub>4</sub> が水素の場合、Xは二重結  
 合を示す。）]

で表される化合物またはその塩を有効成分として含有してなる  
 松類の枯損防止用組成物、

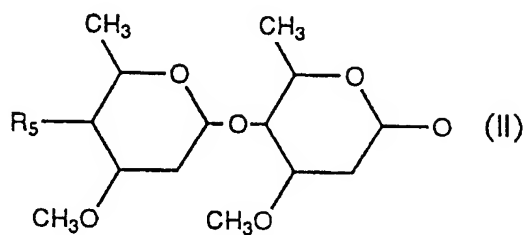
(2) R<sub>1</sub> がイソプロピルまたは sec-ブチルである上記(1)



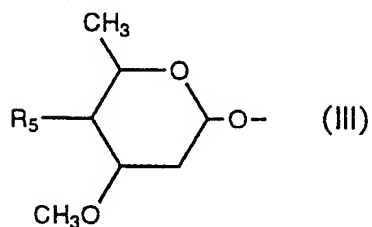
記載の組成物、

(3)  $R_2$  が水素である上記(1)記載の組成物、

(4)  $R_3$  が、式(II)または式(III)：



または



[式中、 $R_5$  は、オキソ、所望により置換されていてもよい水酸基、または  $-NR_6$ 。  $R_7$  で示される基（式中、 $R_6$  および  $R_7$  は、それぞれ独立して、水素、低級アルキル、低級アルカノイル、所望により置換されていてもよいベンゼンスルホニルまたは低級アルキルスルホニルである）を示す]

で示される基である上記(1)記載の組成物、

(5)  $R_3$  が式(II)で示される基であり、 $R_5$  が水酸基また

はメチルアミノである上記(4)記載の組成物、

(6)  $R_4$  が水素である上記(1)記載の組成物、

(7)  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が上記(4)の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  が水酸基、およびXが一重結合である上記(1)記載の組成物、

(8)  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が上記(4)の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  が水酸基、およびXが二重結合である上記(1)記載の組成物、

(9)  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が上記(4)の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  がメチルアミノ、およびXが二重結合である上記(1)記載の組成物、

(10) 注入可能な組成物である上記(1)記載の組成物、

(11) さらに界面活性剤を含有してなる上記(1)記載の組成物、

(12) マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) の感染を予防するための、またはマツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) またはマツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*) を駆除するための組成物である上記(1)記載の組成物、

(13) 上記(1)における式(I)で表される化合物の有効量で松類の樹体进行处理することよりなる松類の枯損防止方法、

(14) 上記(1)記載の組成物で松類の樹体进行处理することよりなる上記(13)記載の方法、

(15) 上記(11)記載の組成物で松類の樹体进行处理することよりなる上記(13)記載の方法、および

(16) 上記(11)記載の組成物を松類の樹幹内に注入することよりなる上記(15)記載の方法に関する。

式(I)の化合物およびその塩は、線虫(すなわち、マツノザイセンチュウ(*Bursaphelenchus xylophilus*))またはカミキリ(マツノマダラカミキリ)に対して殺虫活性を有する。特に、中でもイベルメクチン(表1中の化合物番号(No.) 1)、アバメクチン(表1中の化合物番号2)およびエマメクチン ベンゾエート(表1中の化合物番号3)には、線虫およびカミキリの両者に対して卓越した殺虫活性がある。従来の樹幹注入薬剤には、線虫に対する殺虫活性は認められるが、カミキリに対する殺虫活性は無いか有っても弱いものであり、実質的には殺線虫作用のみで松類の枯損防止に対処している。当該化合物は線虫およびカミキリの両者に対して卓越した殺虫活性があり、よ

り効果的に松類の枯損防止に対応することができる。つまり、当該化合物を有効成分とする本発明の組成物の樹幹注入により、カミキリの後食を防止し線虫の感染の危険を低減できる。さらに、万一線虫の感染が起きたとしても、線虫が樹体内で活動を開始する以前に殺滅することができる。

式（I）の化合物は公知であり〔特公平3-17837号；特公平2-17558；特開昭58-167591号；イベルメクチン・アンド・アバメクチン（Ivermectin and Abamectin）（ウィリアム・シー・キャンパベル（William C. Campbell）（1989）、シュプリンガー・フェアラーク（Springer-Verlag）；特開昭62-29590号および特開昭62-265288号〕、それぞれ農業用殺虫剤および人や家畜用駆虫剤として使用されているか、または開発中である。しかしながら、これらの化合物をマツ材線虫病の防除に利用して松類の枯損防止を図ろうとした知見はない。

$R_1$  および  $R_2$  で示されるアルキルとしては、例えば、炭素数1～6、好ましくは炭素数1～4の直鎖状または分枝状アルキル、具体的には例えば、メチル、エチル、プロピル（例、イソプロピルなど）、ブチル（例、sec-ブチルなど）などが挙げられる。

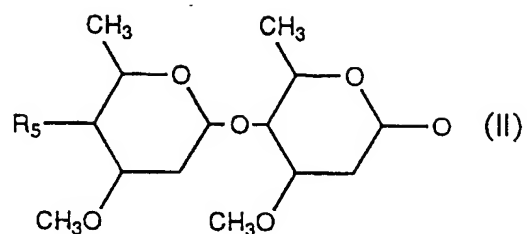
R<sub>1</sub> で示されるシクロアルキルとしては、例えば、炭素数 3 ～ 8、好ましくは炭素数 3 ～ 6 のシクロアルキル、具体的には例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。

R<sub>1</sub> で示されるアルケニルとしては、例えば、炭素数 2 ～ 8、好ましくは 2 ～ 6 の直鎖状または分枝状のアルケニル、具体的には例えば、ビニル、プロペニル、ブテニル（例、1, 3-ジメチル-1-ブテニルなど）、ペンテニルなどが挙げられる。

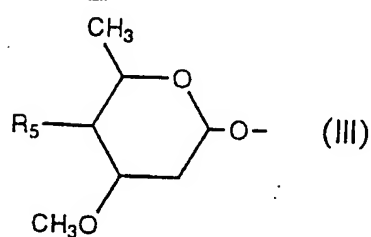
R<sub>2</sub> で示されるアルカノイルとしては、例えば、炭素数 2 ～ 8、好ましくは炭素数 2 ～ 4 のアルカノイル、具体的には例えば、アセチル、プロピオニル、ブチリルなどが挙げられる。

R<sub>2</sub> で示されるアルキルシリルとしては、例えば、上記 R<sub>1</sub> で示されるアルキルを含有するアルキルシリルが挙げられる。このうち、t-ブチルジメチルシリルが好ましい。

R<sub>3</sub> で示される所望により置換されていてもよい水酸基としては、例えば、水酸基；炭素数 2 ～ 6、好ましくは炭素数 2 ～ 4 の低級アルカノイル（例、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシなど）；式（Ⅱ）または（Ⅲ）：



または



[式中、 $R_5$  は、

オキソ；

所望により置換されていてもよい水酸基、例えば、水酸基、 $R-COO-$ で示される基（式中、 $R$ は、所望により置換されていてもよい $C_{1-8}$ アルキル（例、メチル、エチル、プロピルなど）（ここで、置換基としては、例えば、所望によりエステル化されていてもよいカルボキシルおよび所望により置換されていてもよいアミノなどが挙げられる）、所望により置換されていてもよいアミノ（ここで、置換基としては、例えば、 $C_{1-4}$ アルキル（例、メチル、エチル、プロピルなど）などが

挙げられる)、所望により置換されていてもよいフェノキシ  
(ここで、置換基としては、例えばニトロなどが挙げられる) }  
またはアルキルシリルオキシ(例、*t*-ブチルジメチルシリル  
オキシなど); または

N R<sub>6</sub> R<sub>7</sub> で示される基 { 式中、R<sub>6</sub> および R<sub>7</sub> は、それぞれ独立して、水素、C<sub>1-4</sub> 低級アルキル(例、メチル、エチル、プロピル、ブチルなど)、C<sub>2-4</sub> 低級アルカノイル(例、アセチル、プロピオニル、ブチリルなど)、所望により置換されていてもよいベンゼンスルホニル(ここで、置換基としては、例えば、ハロゲン(例、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)などが挙げられる)、または C<sub>1-4</sub> 低級アルキルスルホニル(例、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニルなど)である} を示す]

で示される基などが挙げられる。

R<sub>4</sub> で示されるアルコキシイミノとしては、例えば、炭素数 1 ~ 6、好ましくは炭素数 1 ~ 4 のアルコキシイミノ、具体的には例えば、メトキシイミノ、エトキシイミノ、プロポキシイミノなどが挙げられる。

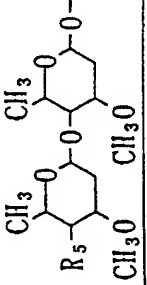
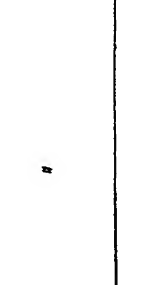
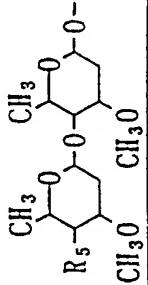
R<sub>1</sub> は、好ましくは、イソプロピルまたは *sec*-ブチルであ

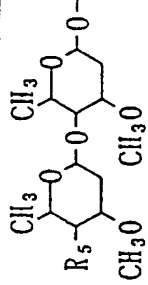
る。R<sub>2</sub>は、好ましくは水素である。R<sub>3</sub>は、好ましくは、上記式(Ⅱ)で示される基である。R<sub>4</sub>は、好ましくは水素である。R<sub>5</sub>は、好ましくは、水酸基またはメチルアミノである。

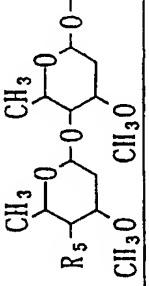
上記塩としては、例えば、ハロゲン化水素酸(例、塩酸、臭化水素酸など)、硫酸、リン酸などの無機酸との塩；および酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、安息香酸などの有機酸との塩が挙げられる。

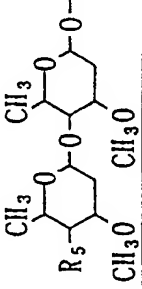
式(Ⅰ)で表される化合物の代表例を以下の表1～表4に示す。



No.	化合物名	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
1	1,4-ビスメチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	H		-H	-OH	一重結合
2	7-メチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	H	"	-H	-OH	二重結合
3	エチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	H	"	-H		二重結合
4	3-メチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	H	H	-NOCH <sub>3</sub>	-	一重結合
5	1,4-ビスメチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	H		-H	-OH	二重結合
6	7-メチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	CH <sub>3</sub>	"	-H	-OH	二重結合
7	3-メチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	CH <sub>3</sub>	"	-H	-OH	二重結合
8	1,4-ビスメチル イソブチレート	{sec-ブチル イソブチル}	CH <sub>3</sub>	"	-OH	-OH	一重結合

No.	化合物名	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
9	アベルメクチン A2b	イソプロピル	CH <sub>3</sub>		-OH	-OH	一重結合
10	アベルメクチン B2a	sec-ブチル	H	"	-OH	-OH	"
11	アベルメクチン B2b	イソプロピル	H	"	-OH	-OH	"
12	その他 誘導体	sec-ブチル	H	"	-H	CH <sub>3</sub> COO-	二重結合
13	"	"	CH <sub>3</sub> CO	"	"	-OH	"
14	"	"	"	"	"	CH <sub>3</sub> COO-	"
15	"	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	-OH	"
16	"	"	"	"	"	-OSi(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"
17	"	"	"	"	"	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO-	"

No.	化合物名	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
18	その他 誘導体	sec-ブチル	II		-H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO-	二重結合
19	"	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COO-	"
20	"	"	H	"	"	"	"
21	"	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	CCl <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OOCCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	"
22	"	"	II	"	"	"	"
23	"	"	"	"	"	HOCCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO-	"
24	"	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	(4-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O)COO-	"
25	"	"	"	"	"	H <sub>2</sub> NCOO-	"
26	アハタチン 誘導体	"	II	"	"	H <sub>2</sub> N-COO-	"

No.	化合物名	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	X
27	7ハメキチン 誘導体	sec-ブチル	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		-H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NCOO-	二重結合
28	"	"	H	"	"	"	"
29	"	"	Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	"	"	CH <sub>3</sub> CONHCH <sub>2</sub> COO-	"
30	"	"	H	"	"	"	"

上記のとおり、これらのうち、化合物番号 1 ～ 3 の化合物が特に好ましい。

本発明の組成物に含まれる式 ( I ) の化合物またはその塩は、それらのうちの一種であってもまたは二種以上の混合物であってもよい。

本発明の組成物は、式 ( I ) の化合物またはその塩の少なくとも一種を、該組成物全量に対して、通常 0.1 ～ 50 重量 %、好ましくは 1 ～ 10 重量 % 含有する。

本発明の組成物は通常の製剤の形態、例えば液剤、水和剤、乳化剤、懸濁剤、液状濃縮剤、錠剤、顆粒剤、エアゾル、粉末剤、ペースト剤、燻煙剤等のような殺虫剤に適する剤形に製剤化することができる。該組成物は、好ましくは、例えば液剤、懸濁剤または乳剤のような注入可能な組成物である。このうち、液剤が特に好ましい。

このような形態は、少なくとも一種の式 ( I ) の化合物またはその塩と適当な固体または液体の担体類および所望により有効物質の分散性や他の性質の改善のための適当な補助剤（例えば、界面活性剤、展着剤、分散剤、安定剤）と共に混合する通常の方法によって得ることができる。

式（I）の化合物は水に対する溶解度が非常に小さく、有機溶剤に溶かして松の樹体に注入しても樹体内での分散が悪い場合がある。この点を考慮し、本発明の組成物は、好ましくは、式（I）の化合物のほかに界面活性剤を含有する。界面活性剤は、該化合物の水に対する溶解性を改善し、さらに松樹体内への注入を容易にし、これにより、該化合物の樹体内での分散を良好にし安定な効果を発現させる。

かかる界面活性剤として、通常の界面活性剤を使用してもよい。例えば、陰イオン界面活性剤としてアルキル硫酸エステル類、アルカンスルホン酸類、アルキルベンゼンスルホン酸類、アルキルリン酸エステル類、N-アシルサルコシン塩類、N-アシルアラニン塩類およびコハク酸塩類等；陽イオン界面活性剤としてアルキルアミン類、アルキルトリメチルアンモニウム塩類、ジアルキルジメチルアンモニウム塩類、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩類およびアルキルピリジニウム塩類等；非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体類、ソルビタン脂肪酸エステル

類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類およびプロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類等；さらに両性界面活性剤としてアミノカルボン酸類、カルボキシベタイン類およびスルホベタイン類等が挙げられる。

所望により使用するこれら界面活性剤の使用量は、該組成物の全量に対して、通常 0.001～20重量％、好ましくは 0.1～10重量％である。

液体担体および希釈剤としては、水と容易に混和する溶剤であれば特に限定されない。例えば、炭素数 1～4 の低級アルコール類（例、メタノール、エタノール等）、炭素数 2～6 の多価アルコール類（例、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール等）、ケトン類（例、アセトン等）、ニトリル類（例、アセトニトリル等）、エーテル類〔例、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノ C<sub>1-4</sub> アルキルエーテル（例、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル等）等〕などが挙げられる。

固体の担体または希釈剤の例としては、植物物質（例えば、

穀物粉、タバコ茎粉、大豆粉、クルミ殻粉、野菜粉、カンナ屑、ぬか、樹皮粉、繊維素粉、野菜抽出残渣）、繊維状物質（例えば、紙、ダンボール紙、ぼろ布）、人工の可塑性粉末、粘土（例えば、カオリン、ベントナイト、白土）、タルクおよび無機物質（例えば、葉ろう石、絹雲母、軽石、硫黄粉、活性炭）、化学肥料（例えば、硫安、リン酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、尿素、塩化アンモニウム）等が挙げられる。

展着剤または分散剤の例としては、カゼイン、ゼラチン、デンプン粉、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、アルギン酸、リグニン、ベントナイト、糖蜜、ポリビニルアルコール、パイン油、寒天等が挙げられる。

安定剤の例としては、P A P（イソプロピルリン酸塩混合物）、リン酸トリクレジル（T C P）、トルー油、エポキシ油、界面活性剤類、脂肪酸類およびそのエステル類等が挙げられる。

上記成分に加えて、本発明の組成物には他の殺虫剤、殺菌剤等を含ませてもよい。

本発明の組成物で松類の樹体を処理する方法としては、マツ材線虫病による被害を防止し得る通常の方法、例えば注入、噴霧、散布、塗布等が採用される。好ましくは、溶液剤、懸濁剤



または乳剤の形態の本発明の組成物を松類の樹幹に注入する。注入方法としては、例えば松類の樹幹にボーリングにより穴を開け、その穴より本発明の組成物を注入するなどの任意の方法を採用することができる。

松類の処理に使用する式 (I) の化合物またはその塩の使用量は、処理する松、時期、樹齢および被害の状況等によって適当に変更してもよいが、一般には、松一本当たり 0.1mg ~ 100g、好ましくは 1mg ~ 10g 注入することにより所望の効果が得られる。

次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

### 実施例

#### 実施例 1

##### 抗マツノザイセンチュウ活性試験

イベルメクチン、アバメクチンおよびエマメクチン ベンゾエートについて試験を行ったところ、抗線虫活性が認められた。結果を表 5 に示す。

### 試験方法

シャーレ内のポテトデキストロース寒天培地の全面に、ボト

リチス・シネレア (*Botritis cinerea*) 菌叢を形成した後、試験用シャーレとした。試験用シャーレの中央に置いた綿球に、所定の濃度の薬剤溶液を 0.15 ml 添加し、さらにマツノザイセンチュウ懸濁液 (10000 頭 / ml) を 0.15 ml 添加した後、25℃で 5 日間インキュベートした後にボトリチス・シネレア (*Botritis cinerea*) 菌叢の食痕部分の面積を測定した。次式により抗線虫活性を算出した。

抗線虫活性 (%) = 100 - シャーレの内面積に対する食痕部分の面積比率 (%)

薬剤の抗線虫活性

	薬剤濃度		
	50 ppm	5 ppm	1 ppm
(本発明の化合物)			
イベルメクチン	100%	95%	35%
アバメクチン	100%	100%	90%
エマクチン ベンゾエート	100%	100%	90%
(比較対照化合物)			
酒石酸モランテル	100%	0	0
ブランク	0	0	0

## 実施例 2

### マツノマダラカミキリ殺虫試験

イベルメクチン、アバメクチンおよびエマメクチン ベンゾエートについて試験を行ったところ、マツノマダラカミキリ殺虫活性が認められた。結果を表 6 に示す。

### 試験方法

薬剤を 50% アセトン溶液またはメタノールに溶解し、所定濃度の薬剤溶液を調整する。当年生のマツ枝を 30 秒間薬剤溶液に浸漬し風乾した後、試験検体とした。試験検体をマツノマダラカミキリに与え、殺虫時間および後食面積 (S) を測定した。後食面積 (S) は次式により算出した。

$$\text{後食面積 (S)} = 0.214 + 0.575 S_1$$

但し、 $S_1 = \Sigma (\text{長径} \times \text{短径})$



## 実施例 3

## 松苗木による枯損防止試験

イベルメクチン、アバメクチンおよびエマメクチン ベンゾエートについて松苗木（5年生）による枯損防止試験を実施した。その結果を表8に示す。

## 試験方法

マツ樹体内に表7の製剤を注入した後、約2週間後に強毒性マツノザイセンチュウ（S6.1）懸濁液（10000頭／ml）1mlを接種し、約2ヶ月後に枯損防止効果を判定した。

## 注入製剤

	イベルメクチン製剤	アバメクチン製剤	エマメクチン ベンゾエート製剤
イベルメクチン	2.0g	—	—
アバメクチン	—	2.0g	—
エマメクチン ベンゾエート	—	—	2.0g
ポリオキシエチレン 硬化ヒマシ油	6.0g	6.0g	6.0g
メタノール	70ml	70ml	70ml
精製水	適量	適量	適量
全 量	100ml	100ml	100ml

## 苗木試験の結果

	活性成分量	試験木数	枯損木数
(本発明の組成物群)			
イベルメクチン製剤	20 mg	10	0
	5 mg	10	0
	1 mg	10	0
アバメクチン製剤	20 mg	10	0
	5 mg	10	0
	1 mg	10	0
エマメクチン ベンゾエート製剤	20 mg	10	0
	5 mg	10	0
	1 mg	10	1
(比較対照薬剤群)			
酒石酸モントレル製剤	20 mg	10	1
(グリーンガード液剤(商 品名))	5 mg	10	8
	1 mg	10	9
(薬剤非注入群)		10	10

## 実施例 4

樹幹注入法によるマツノマダラカミキリの後食防止試験

イベルメクチン、アバメクチンおよびエマメクチン ベンゾエートについて松苗木（5年生）に樹幹注入法によりカミキリ  
の後食防止試験を実施した。結果を表9に示す。

### 試験方法

松樹体内に表 7 の製剤を注入した後、1 カ月後に当年生の若枝を切取り、マツノマダラカミキリに与え、殺虫時間および後食面積 (S) を測定した。

後食面積 (S) は次式より算出した。

$$\text{後食面積 (S)} = 0.214 + 0.575S_1$$

但し、 $S_1 = \Sigma (\text{長径} \times \text{短径})$

— 3 0 —

樹幹注入法による薬剤の対マツノマダラカミキリ殺虫活性 (n=10)

	活性成分量	カミキリ累積死亡率(%)					後食面積(cm <sup>2</sup> )
		1日後	2日後	3日後	4日後	5日後	
(本発明の組成物群)							平均±S.D.
イベルメクチン製剤	20mg	0	0	30	80	100	0.98±0.37
アバメクチン製剤	20mg	0	0	40	100		0.73±0.33
イマダゾ ベンゾエート製剤	20mg	0	20	100			0.62±0.28
(薬剤非注入群)		0	0	0	0	0	9.85±3.25



## 実施例 5

## 松苗木による枯損防止試験

イベルメクチン、アバメクチンおよびエマメクチン ベンゾエートについて中径木（10年生）による枯損防止試験を実施した。その結果を表10に示す。

試験方法

マツ樹体内に表7の製剤を注入した後、約2週間後に強毒性マツノザイセンチュウ（S6.1）懸濁液（100,000頭/ml）0.3mlを接種し、約3ヶ月後に枯損防止効果を判定した。

## 中径木試験の結果

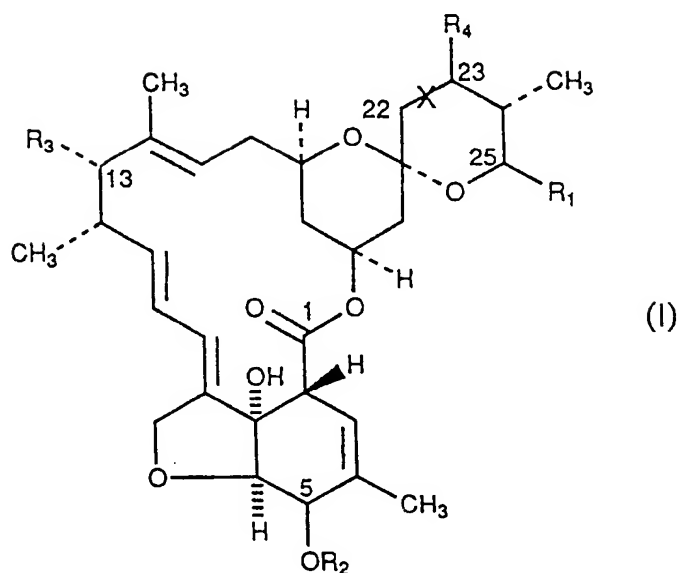
	活性成分量	試験木数	枯損木数
(本発明の組成物群)			
イベルメクチン製剤	500mg	10	0
	100mg	10	0
	10mg	10	0
アバメクチン製剤	500mg	10	0
	100mg	10	0
	10mg	10	2
エマメクチン ベンゾエート製剤	500mg	10	0
	100mg	10	0
	10mg	10	1
(比較対照薬剤群)			
酒石酸モソテル製剤	500mg	10	0
(グリソガード液剤(商品名))	100mg	10	3
	10mg	10	8
(薬剤非注入群)		10	10

### 発明の効果

本発明によれば、松類の枯損を防止するための組成物および方法が提供される。マツノザイセンチュウの感染の可能性がある松類を本発明の組成物で処理することにより、カミキリの後食を防止し線虫の感染の危険を低減し、さらに、万一線虫の感染が起きたとしても、線虫が樹体内で活動を開始する以前に殺滅することによって、マツ材線虫病による松類の枯損を防止することができる。

請 求 の 範 囲

## 1. 式 ( I ) :



(I)

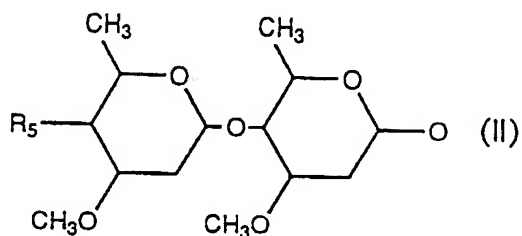
[ 式中、R<sub>1</sub> はアルキル、シクロアルキルまたはアルケニル；  
 R<sub>2</sub> は水素、アルキル、アルカノイルまたはアルキルシリル；  
 R<sub>3</sub> は水素または所望により置換されていてもよい水酸基；  
 R<sub>4</sub> は水素、水酸基またはアルコキシイミノ；炭素－炭素結合  
 Xは一重結合または二重結合を示す（ただし、R<sub>4</sub> がアルコキシ  
 イミノの場合、Xは一重結合を示し、R<sub>1</sub> がメチルまたはエ  
 チル、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> および R<sub>4</sub> が水素の場合、Xは二重結合を示  
 す。） ]

で表される化合物またはその塩を有効成分として含有してなる松類の枯損防止用組成物。

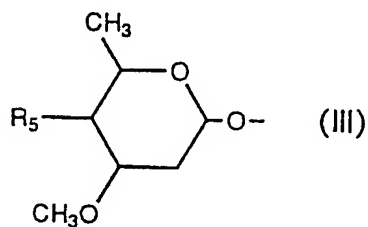
2.  $R_1$  がイソプロピルまたは sec-ブチルである請求項 1 記載の組成物。

3.  $R_2$  が水素である請求項 1 記載の組成物。

4.  $R_3$  が、式 (II) または式 (III) :



または



[式中、 $R_5$  は、オキソ、所望により置換されていてもよい水酸基、または  $-NR_6$ 。  $R_7$  で示される基 (式中、 $R_6$  および  $R_7$  は、それぞれ独立して、水素、低級アルキル、低級アルカノイル、所望により置換されていてもよいベンゼンスルホニル

または低級アルキルスルホニルである)を示す]

で示される基である請求項1記載の組成物。

5.  $R_3$  が式(II)で示される基であり、 $R_5$  が水酸基またはメチルアミノである請求項4記載の組成物。

6.  $R_4$  が水素である請求項1記載の組成物。

7.  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が請求項4の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  が水酸基、およびXが一重結合である請求項1記載の組成物。

8.  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が請求項4の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  が水酸基、およびXが二重結合である請求項1記載の組成物。

9.  $R_1$  が sec-ブチルまたはイソプロピル、 $R_2$  が水素、 $R_3$  が請求項4の式(II)で示される基、 $R_4$  が水素、 $R_5$  がメチルアミノ、およびXが二重結合である請求項1記載の組成物。

10. 注入可能な組成物である請求項1記載の組成物。

11. さらに界面活性剤を含有してなる請求項1記載の組成物。

12. マツノザイセンチュウ (*Bursaphelenchus xylophilus*) の感染を予防するための、またはマツノザイセンチュウ

(*Bursaphelenchus xylophilus*) または マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*) を駆除するための組成物である請求項 1 記載の組成物。

13. 請求項 1 における式 (I) で表される化合物の有効量で松類の樹体进行处理することよりなる松類の枯損防止方法。

14. 請求項 1 記載の組成物で松類の樹体进行处理することよりなる請求項 13 記載の方法。

15. 請求項 11 記載の組成物で松類の樹体进行处理することよりなる請求項 13 記載の方法。

16. 請求項 11 記載の組成物を松類の樹幹内に注入することよりなる請求項 15 記載の方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00153

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1<sup>6</sup> A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1<sup>6</sup> A01N43/90

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Journal of Antibiotics, Vol. 41, No. 4, (1988),	1-6, 8,
Y	K. Ootoguro, et al "Screening for new nematocidal substances of microbial origin by a new method using the pine wood nematode", p. 573-575	12-14 7, 9-11, 15-16
A	JP, A, 62-029590 (Pfizer Corp.), February 7, 1987 (07. 02. 87) & EP, A2, 214731	1 - 16
A	JP, A, 58-167591 (Merck & Co., Inc.), October 3, 1983 (03. 10. 83) & EP, A1, 89202 & US, A, 4427663	1 - 16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 3, 1995 (03. 04. 95)

Date of mailing of the international search report

April 25, 1995 (25. 04. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A 01N 43/90

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A 01N 43/90

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Journal of Antibiotics, 第41巻, 第4号, (1988), K. Otaguro, et al 「Screening for new nematocidal substances of microbial origin by a new method using the pine wood nematode」, p.573-575	1-6, 8,
Y		12-14
A		7, 9-11, 15-16
	JP, A, 62-029590 (ファイザー・コーポレーション), 7. 2月. 1987 (07. 02. 87) & EP, A2, 214731	1-16

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 04. 95

国際調査報告の発送日

25.04.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

一色 由美子 印

4 H 9 4 5 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3443



C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 58-167591 (メルク・エンド・カムパニー・イン コーポレーテッド), 3. 10月. 1983 (03. 10. 83) & EP, A1, 89202 & US, A, 4427663	1-16